



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

**0 073 995
A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 82107677.5

⑤ Int. Cl.³: C 08 F 2/50

G 03 C 1/68, A 61 K 6/08

⑳ Anmeldetag: 23.08.82

③① Priorität: 04.09.81 DE 3135113

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.03.83 Patentblatt 83/11

④④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: BAYER AG
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: Schmitz-Josten, Robert, Dr.
Gerstenkamp 6
D-5000 Köln 80(DE)

⑦② Erfinder: Söling, Carlhans, Dr.
Carl-Leverkus-Strasse 10
D-5068 Odenthal(DE)

⑦② Erfinder: Podszun, Wolfgang, Dr.
Wölfskaul 4
D-5000 Köln 80(DE)

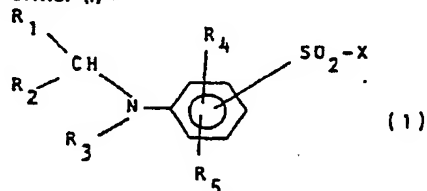
⑦② Erfinder: Bömer, Bruno, Dr.
Gustav-Freytag-Strasse 2
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦② Erfinder: Borgardt, Manfred, Dr.
Roediger-Strasse 17
D-5600 Wuppertal 1(DE)

⑦② Erfinder: Walkowiak, Michael, Dr.
Albertus-Magnus-Strasse 10
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑤④ Photopolymerisierbare Massen, deren Verwendung für zahnärztliche Zwecke, sowie Verfahren zur Herstellung von Zahnersatzteilen, Zahnfüllungen und Überzügen.

- ⑤⑦ Photopolymerisierbare Massen, enthaltend
- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, photopolymerisierbares Monomer,
 - b) mindestens einen Photoinitiator aus der Gruppe der organischen Mono- und Dicarbonylverbindungen und
 - c) mindestens einen Photoaktivator
- der allgemeinen Formel (I).



in welcher
R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und X die in der Beschreibung angegebene Bedeutung besitzen, eignen sich insbesondere zur Herstellung von gefüllten und ungefüllten, pastenförmigen und flüssigen Dentalmassen, von Zahnersatzteilen, Zahnreparaturmaterialien und Zahnfüllmassen sowie von Überzugs- und Klebmassen für zahnärztliche Zwecke.

EP 0 073 995 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Sft-by-c

Photopolymerisierbare Massen, deren Verwendung für zahn-
ärztliche Zwecke, sowie Verfahren zur Herstellung von
Zahnersatzteilen, Zahnfüllungen und Überzügen

Die Erfindung betrifft photopolymerisierbare Massen,
enthaltend mindestens ein ethylenisch ungesättigtes
polymerisierbares Monomer und ein lichtempfindliches
Katalysatorsystem. Die-erfindungsgemäßen Massen eignen
5 sich insbesondere zur Herstellung von gefüllten und un-
gefüllten, pastenförmigen und flüssigen Dentalmassen,
von Zahnersatzteilen, Zahnreparaturmaterialien und Zahn-
füllmassen sowie von Überzugs- und Klebmassen für
zahnärztliche Zwecke.

10 Es ist bekannt, mit Hilfe von Strahlungsenergie, wie
Ultraviolett- und/oder sichtbarem Licht die Polymeri-
sation von ethylenisch ungesättigten, radikalisch poly-
merisierbaren Monomeren zu induzieren. Hierzu werden
meist Photoinitiatoren verwendet, welche entweder durch
15 direkte Lichtabsorption oder durch Energieübertragung
von einem auf photochemischem Wege angeregten Sensibi-
lisator in einen chemisch reaktive angeregten Zustand

Le A 21 022-Ausland

übergehen. Die Bildung von die Polymerisation auslösen-
den Radikalen erfolgt entweder durch Fragmentierung der
angeregten Photoinitiatoren oder durch deren Reaktion mit
anderen Molekülen, z.B. Wasserstoff- oder Elektronen-
5 donatoren, wobei aus diesen anderen Molekülen die poly-
merisationsauslösenden Radikale gebildet werden. Bei
der photochemisch initiierten radikalischen Polymerisation
ist hinsichtlich der Lichtabsorption zu beobachten, daß
die Absorptionsbanden der Sensibilisatoren bzw. Initiatoren
10 möglichst gut mit den Hauptemissionsbanden der verwen-
deten Strahlungsquellen übereinstimmen. Von Bedeutung
ist auch der Extinktionskoeffizient der Sensibilisatoren
und Photoinitiatoren. Zu hohe Extinktionskoeffizienten
bzw. zu hohe Konzentrationen der Sensibilisatoren bzw.
15 Photoinitiatoren oder anderer Zusätze bewirken nur eine
oberflächliche Polymerisation der Monomeren mit den be-
kannten Nachteilen.

Zu den an sich bekannten photofragmentierbaren Initia-
toren gehören beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen,
20 α -Acyloximester, wie 1-Phenyl-1,2-propandion-2-o-benzoyl-
oxim, ferner Disulfide, Phenylglyoxalate, α -Halogen-
ketone, wie Trichloracetophenon, Halogenmethylgruppen
tragende Aromaten und Arylsulfochloride. Besondere Be-
deutung für die Polymerisation mit ultraviolettem Licht
25 haben Carbonylverbindungen erlangt, z.B. Acyloine,
Benzoin und seine Derivate (vgl. hierzu beispielsweise
US-PS 2 367 661; H.G. Heine, H.J. Rosenkranz und
H. Rudolph, Angewandte Chemie 84, 1032 (1972). Sehr

Le A 21 022

wirksam sind auch die in der US-PS 3 715 293 beschriebenen Alkoxy-acetophenonderivate, wie 2,2-Diethoxyacetophenon und Benzildimethylketal sowie die in der DE-OS 2 808 459 beschriebenen Hydroxyalkylphenone.

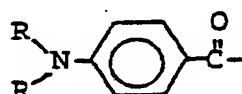
- 5 Zur zweiten Gruppe von Photoinitiatoren, welche nur dann Photopolymerisationen auslösen, wenn gleichzeitig synergistisch wirkende Wasserstoffdonatoren oder andere radikalbildende Stoffe ("radical generating agents") zugegen sind, gehören die aromatischen Monoketone vom
- 10 Benzophenontyp, wie Benzophenon, Fluorenon, Xanthon, Thioxanthon, Dibenzosuberone, aber auch die polynuclearen Chinone, wie Anthrachinon (US 2 989 455), gewisse oxydierend wirkende Farbstoffe und 1,2-Diketone aus der aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Reihe,
- 15 z.B. Phenanthrachinon, 2,3-Bornandion (US-PS 2 951 758), Benzil (US-PS 2 367 660) und Diacetyl oder Dipivaloyl.

- Zu den erwähnten synergistisch wirkenden Verbindungen, welche als Wasserstoffdonatoren, Kettenüberträger (US-PS 3 046 127), reduzierend wirkende Verbindungen oder
- 20 generell als Photoaktivatoren (Europ. Offenlegungsschrift 2625) bezeichnet werden, gehören gewisse Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Alkohole, Mercaptane, Thioether, Alkylphosphine, N-Allylverbindungen, wie Allylthioharnstoff und insbesondere Alkylgruppen-enthaltende Amine, welche
- 25 in α -Stellung zum Stickstoff eine CH-Gruppe tragen. Vgl. hierzu beispielsweise M.R. Sandner et al., Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition 10 (1972),

Le A 21 022

S. 3173-3181, ferner die US-PS 3 759 807. Beispiele für die Kombination von α -Diketonen mit reduzierend wirkenden Aminen sind in den US-PSS 3 450 613, 4 071 424 sowie in der DE-OS 2 003 132 (Beispiel 34) enthalten.

- 5 Es sind auch Aminocarbonylverbindungen mit der Gruppierung



als Photoinitiatoren beschrieben worden.

- 10 Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist das 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzophenon oder Michler's Keton, welches für sich allein, aber auch in Kombination mit Benzophenon und anderen Carbonylverbindungen und Peroxiden Photopolymerisationen auszulösen vermag (vgl. DE-PS 760 351, US-PSS 3 427 161, 3 718 473). Bei seiner
15 Verwendung treten jedoch starke Verfärbungen der Polymerisationsprodukte auf.

- 20 In der DE-OS 2 458 345, Europ. PS 2625 und der GB-PS 1 547 919 werden die para- und ortho-Dialkylamino-benzoesäureester als weniger stark verfärbende Reduktionsmittel (Photoaktivatoren) in Kombination mit Benzophenon oder 2-Chlorthioxanthon vorgeschlagen, doch verfärben sich auch die so hergestellten Photopolymerisate bei längerer Belichtung noch deutlich.

Le A 21 022

Es ist auch bekannt, gefüllte und ungefüllte Dentalmassen durch Photopolymerisation herzustellen. Die DE-PS 760 351 beschreibt die Photopolymerisation von plastischen Gemischen aus monomeren und polymeren

5 Methacrylsäure-Estern in Gegenwart von Benzoylperoxid und Michler's Keton durch die Einwirkung von UV-Licht und/oder Wärmestrahlung.

In der GB-PS 569 974 werden photopolymerisierbare Dentalmassen aus Monomer-Polymergemischen beschrieben,

10 welche als Photoinitiatoren Acyloine, Benzoin oder Polyketaldehydverbindungen der Formel $R-(CO)_n-R^1$ enthalten, z.B. Diacetyl, Benzil, Phenylglyoxal, 1,2-Cyclohexandion oder Diphenyltriketon. In den US-PSS 3 629 187 und 3 709 866 werden UV-härtbare Dental-

15 massen beschrieben, welche anorganische Füllstoffe enthalten. Die US-PSS 4 089 763 und 4 110 184 sowie die DE-OS 2 419 887 beschreiben Zahnfüllmaterialien, welche Urethanacrylate, anorganische Füllstoffe,

20 α -Diketone und ungesättigte Amine, wie Dimethylaminoethylmethacrylat oder andere reduzierend wirkende Verbindungen enthalten. Die Europ. PS 12 535 beschreibt spezielle Kombinationen aus Urethanacrylaten, polymerisierbaren Verdünnern, α -Diketonen und organischen Aminen, welche als photopolymerisierbare Fissuren-

25 versiegler, Haftvermittler oder als orthodontische Klebstoffe verwendet werden können.

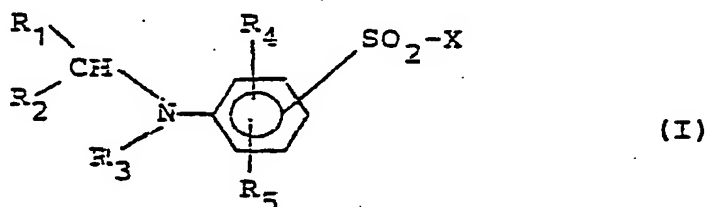
Die DE-OS 2 751 057 und die US-PS 4 192 795 beschreiben photopolymerisierbare, röntgenopake Dental-Reparaturmaterialien, welche als Photoinitiatoren α -Diketone

Le A 21 022

(Benzil) und als Photoaktivatoren Alkylamine, wie Dimethylbenzylamin oder Dimethyl-paratoluidin enthalten.

Schließlich wird in der DE-OS 2 856 550 ein photopolymerisierbares, opakes Zahnfüllmaterial beschrieben, welches 1-20 % Calciumfluorid enthält. Als Photo-
 5 initiatoren werden Benzildimethylketal bzw. *L*-Methylbenzoinmethylether in Kombination mit Phosphiten oder das System Phenanthrenchinon-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEM) verwendet. Das DMAEM ist jedoch
 10 als stark gewebereizend bekannt.

Es wurde nun gefunden, daß man verbesserte Photoinitiatorensysteme für radikalisch polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Verbindungen erhält, wenn man als Photo-
 15 initiatoren organische Mono- und/oder Dicarbonylverbindungen und als reduzierend wirkende Photoaktivatoren Alkylaminoarylsulfonylverbindungen der allgemeinen Formel (I) verwendet,



in welcher

20 R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine gegebenenfalls durch eine oder mehrere (vorzugsweise nur eine) Hydroxy-, Amino-,

Le A 21 022

5 Epoxy-, Urethan-, Harnstoff-, Ester- oder Ether-
gruppen substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Cyclo-
alkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Aralkyl- oder
Alkarylgruppe mit 1 bis 11 C-Atomen bedeuten
oder

R_1 und R_2 zusammen einen 3- bis 6-gliedrigen Ring bilden,
welcher gegebenenfalls Stickstoff, Sauerstoff
oder Schwefel als Heteroatome enthält,

R_3 die Bedeutung von R_1 hat oder für eine Gruppe



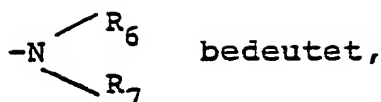
steht,

15 R_4 und R_5 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff,
eine gegebenenfalls durch Halogen substituierte
Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen
oder Halogen darstellen oder

orthoständiges R_4 und R_5 zusammen mit dem aromatischen
Kern einen 4- bis 8-gliedrigen Ring bilden und

20 X eine gegebenenfalls durch eine Hydroxy-, Amino-,
Urethan-, Harnstoff- oder Estergruppe substi-
tuierte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis
10 C-Atomen oder vorzugsweise eine Gruppe

Le A 21 022



wobei R_6 und R_7 die oben für R_1 und R_2 angegebenen Bedeutungen haben können.

5 Gegenstand der Erfindung sind somit photopolymerisierbare Massen, welche

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, photopolymerisierbares Monomer,
- b) mindestens einen Photoinitiator aus der Gruppe der organischen Mono- und Dicarbonylverbindungen und
- 10 c) mindestens einen Photoaktivator der allgemeinen Formel (I)

enthalten.

15 Gegenstand der Erfindung sind insbesondere photopolymerisierbare, ungefüllte oder gefüllte Dentalmassen, welche

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, photopolymerisierbares Monomer,
- b) mindestens einen Photoinitiator aus der Gruppe der organischen Mono- und Dicarbonylverbindungen
- 20 c) mindestens einem Photoaktivator der allgemeinen Formel (I) und gegebenenfalls

Le A 21 022

- d) einen feinteiligen anorganischen und/oder einen feinteiligen organischen Füllstoff

enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung
5 der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Massen für zahnärztliche Zwecke, insbesondere in einem Verfahren zur Herstellung von Zahnersatzteilen und Zahnfüllungen durch Polymerisation der Massen unter Licht-
einwirkung in einer geeigneten Form.

- 10 Die in den erfindungsgemäßen Massen enthaltenen Photo-
initiatoren aus der Gruppe der Mono- und Dicarbonyl-
verbindungen sind an sich bekannt; beispielhaft seien
die folgenden genannt: -

Anthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, 2-t-Butylanthrachinon,
15 1-Chloranthrachinon, 1,2-Benzanthrachinon, 2,3-Benzanthra-
chinon, Phenanthrenchinon, Benzil, Naphthil, Furil, 5,12-
Naphthochinon, Acenaphtenchinon, Diacetyl, Dipivaloyl,
2,3-Bornandion, 1,1,4,4-Tetramethyl-tetralin-2,3-dion,
2,2,5,5-Tetramethyl-tetrahydro-3,4-furandion, Imidazol-
20 trion, Isatin, Benzophenon, Benzophenon-tetracarbon-
säure-derivate, Acetophenon, Propiophenon, Trichlor-
acetophenon, Phenylcyclopropylketon, 1,3-Diphenyl-2-
propanon, 1,3,5-Triacetylbenzol, Anthron, Benzanthron,
4-Acetylbiphenyl, Benzoylbiphenyl, 8-Naphthylphenyl-
25 keton, Dibenzosuberone, Xanthon, Fluorenon, Thioxanthon,
2-Chlorthioxanthon, 2-Benzoylbenzophenon, Benzophenon-o-
carbonsäure und deren Derivate sowie Acridon und seine
Derivate.

Le A 21 022

Bevorzugt sind aus der Reihe der α -Diketone das Phenanthrenchinon und solche cycloaliphatischen α -Diketone, welche nicht zur intramolekularen Wasserstoffabstraktion befähigt sind, z.B. das 2,3-Bornandion.

- 5 Die Photoinitiatoren werden bevorzugt in Mengen von 0,001-10 Gew.-%, insbesondere 0,01-5 Gew.-%, bezogen auf das Monomer, eingesetzt. Das Molverhältnis der Photoinitiatoren zu den Photoaktivatoren der Formel (I) kann z.B. 0,01-10 betragen. Der Vorzugsbereich liegt
10 bei 0,1-1. Die Photoinitiatoren und die Photoaktivatoren können auch als Gemische eingesetzt werden.

- Erfindungsgemäß können auch weitere, nicht zur Gruppe der Mono- und Dicarbonylverbindungen gehörige Photoinitiatoren zusätzlich verwendet werden. Hierzu zählen
15 beispielsweise photoreduzierbare Farbstoffe gemäß US-PSS 2 850 445, 3 579 339 und 3 495 987. Auch die eingangs beschriebenen photofragmentierbaren Photoinitiatoren können zugesetzt werden, um beispielsweise den verwendbaren Wellenlängenbereich der Strahlungsquellen
20 zu erweitern. Hierzu sind z.B. das Benzildimethylketal, die Benzoinether und die in der DE-OS 2 808 459 beschriebenen Hydroxyalkylphenone geeignet. Weitere vorteilhafte Kombinationsmöglichkeiten ergeben sich durch den gemeinsamen Einsatz von α -Diketonen mit den Alkyl-
25 aminoarylsulfonylverbindungen gemäß Formel (I) und Sensibilisatoren gemäß der US-PS 3 756 827. Die Verbindungen gemäß Formel (I) können auch anstelle der in der DE-PS 2 625 538 genannten Amine in Kombination mit den dort aufgeführten Mono- und Dicarbonylverbindungen
30 verwendet werden.

- Die erfindungsgemäß in Kombination mit Mono- und Di-carbonylverbindungen einzusetzenden reduzierend wirkenden Photoaktivatoren der Formel (I) enthalten als wirksame Struktureinheiten eine Aminoalkylgruppe mit
- 5 mindestens einem Wasserstoffatom in α -Stellung zum Aminstickstoff, gebunden an einem mindestens eine Sulfonylgruppe $\text{SO}_2\text{-X}$ tragenden aromatischen Kern. Vorzugsweise befindet sich die Aminoalkylgruppe in meta- oder para-Stellung, besonders bevorzugt in para-
- 10 Stellung zur Sulfonylgruppe. Die Substituenten $\text{R}_1\text{-R}_5$ und X sind an sich beliebig, doch sind R_1 und R_2 besonders bevorzugt Wasserstoff und R_3 Methyl. Die übrigen Substituenten dürfen jedoch den beabsichtigten Zweck nicht beeinträchtigen, d.h. die Polymerisation oder
- 15 die Lichtstabilität herabsetzen. Ferner sollen die Substituenten eine ausreichende Löslichkeit der Aktivatoren in den verwendeten Monomeren gewährleisten.

Erfindungsgemäß bevorzugte Substituenten R_1 , R_2 bzw. R_3 bzw. R_4 und R_5 sind die folgenden:

- 20 R_1 und R_2 Wasserstoff, Methyl, Vinyl und Phenyl,
 R_3 Wasserstoff, Methyl und Ethyl,
 R_4 und R_5 Wasserstoff, Halogen und Methyl bzw. ortho-ständiges R_4 und R_5 Teile eines annellierten aromatischen Sechsrings;
- 25 R_6 und R_7 Wasserstoff, Alkyl, (bevorzugt Methyl), Allyl, Methallyl, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Acryloxyalkyl, Methacryloxyalkyl, 2,3-Epoxypropyl und 1,2-Dihydroxypropyl-1-(meth-)acrylat;

Le A 21 022

$X = \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_6 \\ \diagdown \text{R}_7 \end{array}$ kann z.B. einen Morpholin- oder Piperidinrest bedeuten.

Die Aktivatoren weisen als Substituenten $-\text{SO}_2-\text{X}$ vorzugsweise eine Sulfongruppe und besonders bevorzugt eine Sulfonamidgruppe mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder heterocyclischen Substituenten auf. Ein weiterer Vorzugsbereich umfaßt Alkylaminoarylsulfonamide bzw. -sulfone, welche polymerisierbare Gruppen enthalten, beispielsweise Allylgruppen, ferner (Meth-)Acrylestergruppen oder Maleinsäureestergruppen, welche leicht nach an sich bekannten Methoden in Hydroxyalkyl- oder Epoxyalkylgruppen-haltige Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingeführt werden können. Geeignete Zwischenprodukte hierfür sind die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen 1a, 7, 10 und 12. Eine weitere Möglichkeit zur Einführung von polymerisierbaren Gruppen in (I) besteht in der Umsetzung von Hydroxygruppen oder Aminogruppen tragenden Alkylaminoarylsulfonylverbindungen der Formel (I) mit ungesättigten Isocyanaten bzw. Isocyanatgruppen tragenden ungesättigten Urethanprepolymeren. Photokatalysatoren der Formel (I), bei welchen X die Gruppe $\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{R} \end{array}$

bedeutet ($\text{R} = \text{H}$ oder CH_3), können mit Vorteil analog zu den DT-PSS 919 431 und 1 942 954 in Polyester einkondensiert werden. Verbindungen der Formel I, bei welchen X die Gruppe $\text{NH} \begin{array}{l} | \\ \text{R}_1 \end{array}$

acrylamid oder -methacrylamid zu ungesättigten Photoaktivatoren $-\text{SO}_2-\text{N} \begin{array}{l} | \\ \text{R}_1 \end{array}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ umgesetzt werden.



Le A 21 022

Da solche polymerisierbaren bzw. einkondensierten Photo-
aktivatoren der Formel (I) in den Polymerverbund eingebaut
werden, sind sie besonders für mit dem menschlichen Kör-
per in Kontakt kommenden photopolymerisierbare Massen
5 geeignet, z.B. für die Verwendung als Knochenzemente, Den-
talzemente, Zahnfüllmassen und Versiegelungsmassen. Infolge
ihrer geringen Basizität sind sie nicht gewebereizend und
dadurch anderen polymerisierbaren reduzierend wirken-
den Photoaktivatoren wie z.B. dem Dimethylaminoethyl-
10 methacrylat (DMAEM) überlegen, welches als aliphatisches
Amin stark gewebereizend ist.

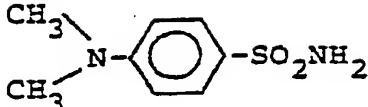
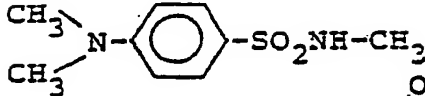
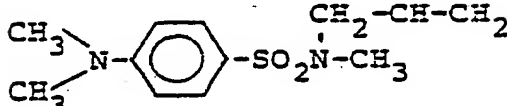
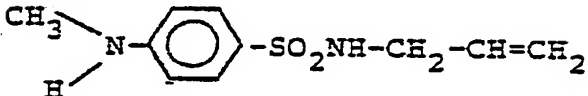
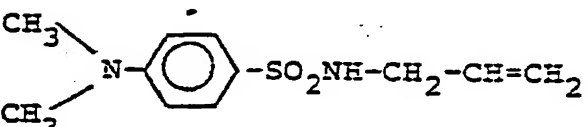
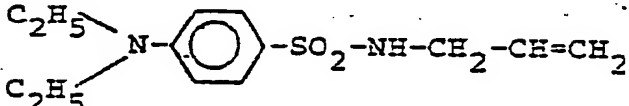
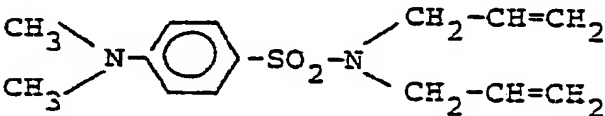
Die Herstellung der Alkylaminosulfonylverbindungen der
Formel (I) erfolgt nach an sich bekannten Methoden,
wie sie beispielsweise bei Houben-Weyl, "Methoden der
15 organischen Chemie", Georg Thieme Verlag 1955, Band IX,
Seiten 227 ff und 606 ff beschrieben sind.

Viele als Vorprodukte geeignete Verbindungen sind z.B.
beschrieben in E.M. Northey, "The Sulfonamides and
allied compounds", Reinhard Publishing Corporation,
20 New York 1948.

Es können beispielsweise die in der nachstehenden
Tabelle 1 aufgeführten, teilweise neuen Verbindungen
eingesetzt werden (siehe die Ausführungsbeispiele):

Le A 21 022

Tabelle 1

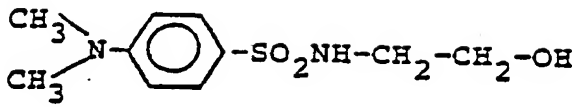
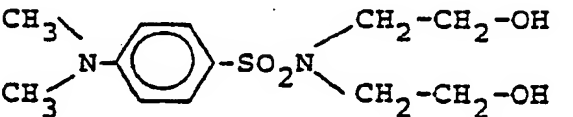
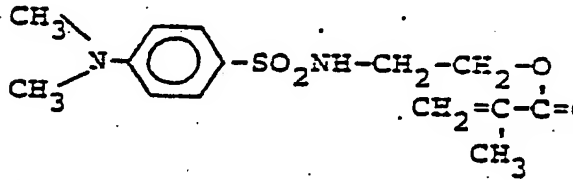
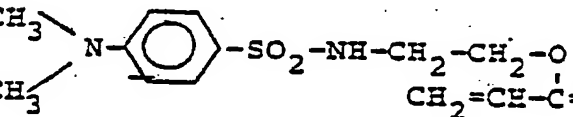
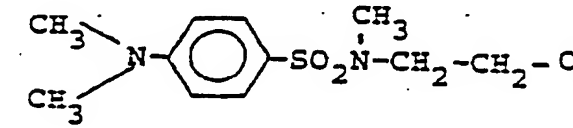
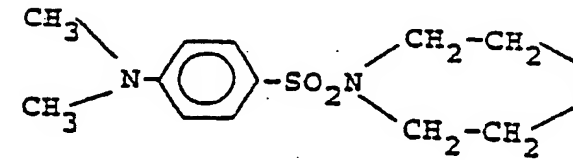
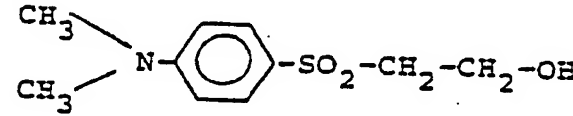
Verbindung-Nr.	Formel	Fp. (°C)
1 (J.A.C.S. 68, (1946), 1184, 1191)		210-212
1a		142
2		85-86
3		91-93
4 (bevorzugt)		111-112
5		87-88
6 (bevorzugt)		75

Le A 21 022

BAD ORIGINAL



Tabelle I (Fortsetzung)

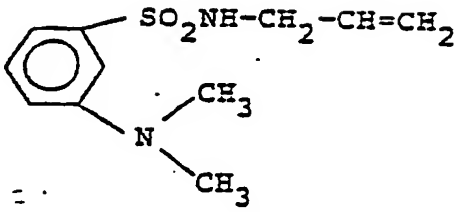
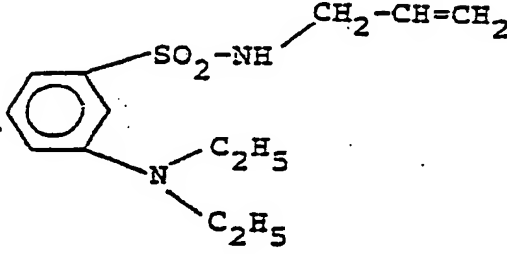
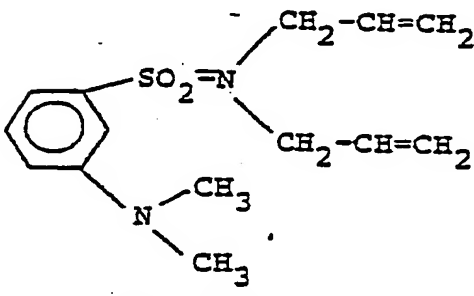
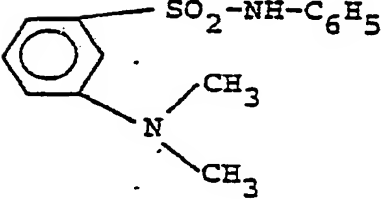
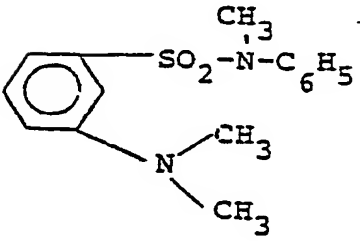
Verbindung Nr.	Formel	Fp. (°C)
7 (bevorzugt)		104-106
7a (bevorzugt)		
8 (bevorzugt)		122
9 (bevorzugt)		89
10 (US-PS 3 337 592, Beispiel 2)		90
11 (C.A. <u>69</u> , 96122 g)		202-204
12		102-103

Le A 21 022

BAD ORIGINAL

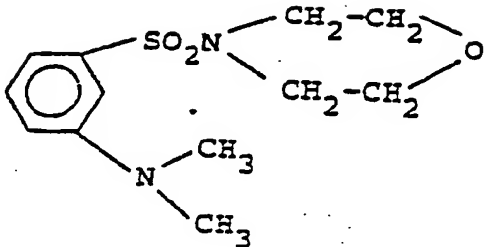
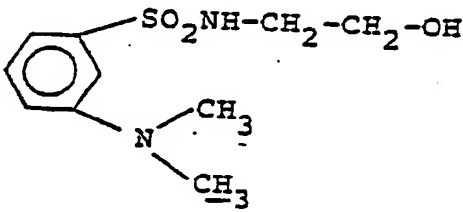
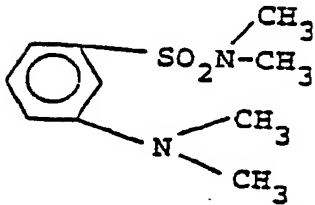
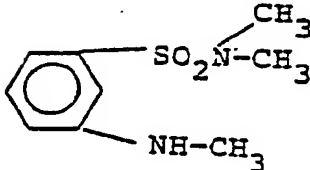
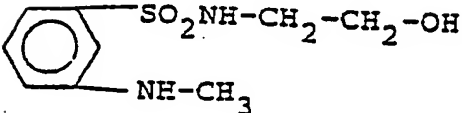


Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Formel	Fp. (°C)
13		71-72
14		60-61
15		23-24
16		115-117
17		137-144

Le A 21 022

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Formel	Fp. (°C)
18		123-124
19		99-100
20		53-54
21		81
22		128-130

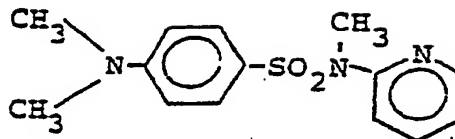
Le A 21 022

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.

Formel

Fp. (°C)

23
(DE-PS
737 796)

155

Le A 21 022

Die in den erfindungsgemäßen Massen enthaltenen Monomeren weisen mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung auf. Vorzugsweise werden Monomere mit mehr als einer Doppelbindung und Siedepunkten über 100°C bei 13 mbar verwendet. Dadurch werden hochvernetzte Polymerisate oder Copolymerisate erhalten. Die Molgewichte der Monomeren können zwischen etwa 70 und 20000 liegen, vorzugsweise zwischen etwa 150 und 1000. Die Viskosität der Monomeren kann durch geeignete Abmischung von höherviskosen bzw. höhermolekularen Monomeren mit niedrigviskosen Monomeren eingestellt werden. Für die Einstellung der Transparenz von hochgefüllten Dentalmassen gemäß US 3 066 112 ist es erforderlich, die Brechzahl der Polymeren der Brechzahl der Füllstoffe anzupassen. Die Monomeren enthalten gegebenenfalls geringe Mengen an Polymerisationsinhibitoren, wie z.B. 0,01-0,2 % 2,6-Di-*t*-butyl-*p*-kresol.

Als Monomere kommen beispielsweise in Frage:

Ester von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, z.B. Ester der Acryl-, Methacryl-, α -Cyanacryl-, Croton-, Zimt-, Sorbin-, Malein-, Fumar- oder Itaconsäure mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatisch-aliphatischen ein- bis vierwertigen Alkoholen mit 2-30 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl(meth-)acrylat, *n*-, *i*- und *t*-Butyl (meth-)acrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat, Dihydrodicyclopentadienyl-(meth-)acrylat,

Le A 21 022

Dihydroxymethyl-tricyclo[5,2,1,0^{2,6}]decan-di(meth)-
acrylat gemäß der DE-PS 2 200 021, Methylglycoldi(meth)-
acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl
(meth)acrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykol-
5 diacrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Neopentyl-
glykoldi(meth)acrylat, 1,4-Dimethylolcyclohexandi-
acrylat, Pentaerythrit-tri- und tetra(meth)acrylat,
Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, Ethyl- α -cyanacrylat,
Ethylcrotonat, Ethylsorbinat, Diethylmaleinat, Diethyl-
10 fumarat sowie das Di(meth)acrylat des oxalkylierten
Bisphenol A gemäß US-PSS 3 810 938 und 3 923 740, Di-
(meth)acrylsäureester von oxalkyliertem Trimethylol-
propan oder Pentaerythrit gemäß US-PS 3 380 831 und
auch die (Meth)acrylester von oxyalkylierten Di-(hydroxy-
15 methyl)-tricyclo[5,2,1,0^{2,6}]-decanen, wie sie in DE-OS
2 931 925 und DE-OS 2 931 926 beschrieben werden.

Weitere erfindungsgemäß einsetzbare Monomere sind
Amide der (Meth)acrylsäure, die gegebenenfalls am Stick-
stoffatom mit Alkyl-, Alkoxyalkyl- oder Hydroxyalkyl-
20 resten substituiert sein können, wie z.B. N-Isobutyl-
acrylamid, Diacetonacrylamid, N-Methylolacrylamid,
N-Methoxymethylacrylamid, N-Butoxymethyl-methacrylamid,
Ethylenglykolbis-(N-methylolacrylamid)-ether und
Methylen-bis-acrylamid; Triacrylformal; Vinylester von
25 Mono- und Dicarbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen,
z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, 2-Ethylhexansäure-
vinylester, Versatiksäurevinylester und Divinyladi-
pat; Vinylether von ein- oder zweiwertigen Alkoholen

Le A 21 022

mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Isobutylvinylether, Octadecylvinylether, Ethylenglykoldivinylether und Diethylenglykoldivinylether; Mono-N-Vinylverbindungen, z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon,
 5 N-Vinylcaprolactam, N-Vinylmorpholin, N-Vinylloxazolidon, N-Vinylsuccinimid, N-Methyl-N-vinylformamid und N-Vinylcarbazol; Allylether und -ester, z.B. Trimethylolpropandiallylether, Trimethylolpropantriallyl-
 10 ether, Allyl(meth-)acrylat, Diallylmaléinat, Diallylphthalat und dessen Präpolymere; ungesättigte Polyester mit Molekulargewichten zwischen 500 und 10 000, gegebenenfalls verdünnt mit Styrol oder Acrylsäureestern.

Zur Herstellung von photopolymerisierbaren Dentalmassen sind von besonderer Wichtigkeit die Epoxidacrylate und
 15 Urethanacrylate. Als Beispiele für solche Verbindungen seien aufgeführt:

- a) Reaktionsprodukte aus monofunktionellen Epoxiden und (Meth)acrylsäuren gemäß US-PS 2 484 487 und US-PS 2 575 440;
- 20 b) Reaktionsprodukte aus bifunktionellen Epoxiden und ungesättigten Fettsäuren nach US-PS 2 456 408;
- c) Reaktionsprodukte aus polyfunktionellen aromatischen oder aliphatischen Glycidethern und (Meth)acrylsäure gemäß US-PSS 3 179 623, 3 066 112, 2 824 851
 25 und DE-PS 1 644 817;

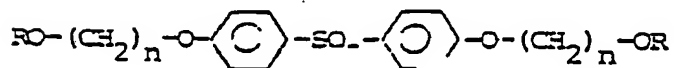
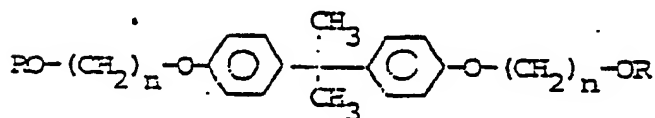
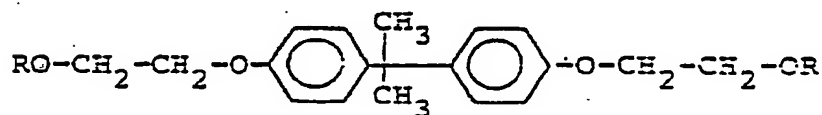
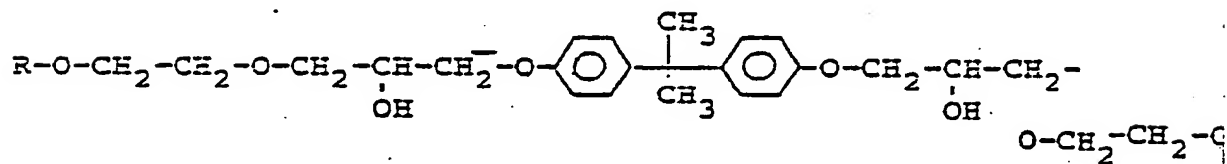
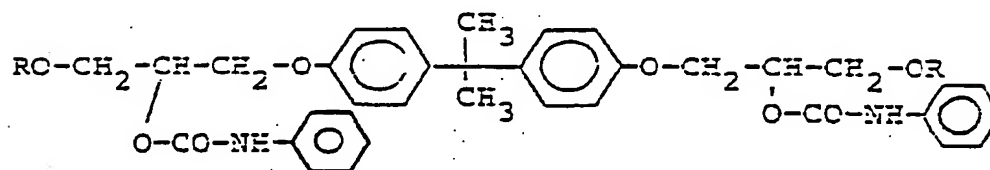
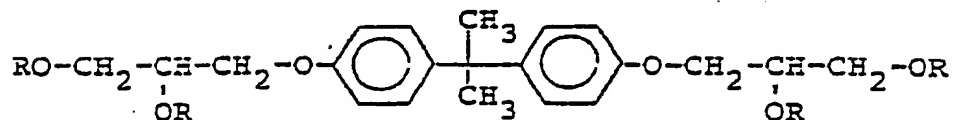
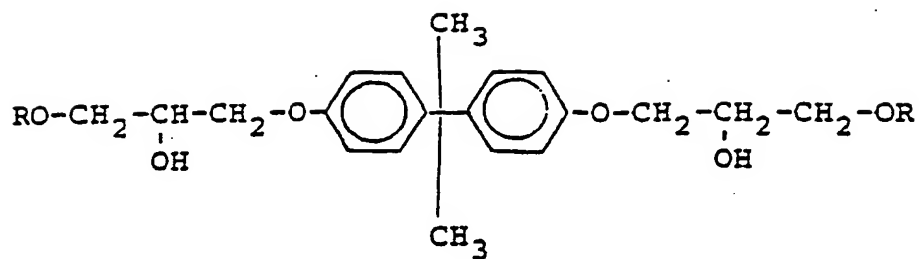
Le A 21 022

- d) Reaktionsprodukte aus Epoxidharzen und (Meth)-
acrylsäurechlorid gemäß US-PS 3 427 161 und
US-PS 2 890 202;
- 5 e) ungesättigte Polyurethane (Urethanacrylate) und
Polyharnstoffe aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten,
Aminoalkyl(meth)acrylaten und gegebenenfalls Poly-
olen oder Polyaminen, wie sie z.B. in den US-PSS
3 425 988, 3 709 866, 3 629 187, 4 089 763 und
4 110 184 sowie den DE-PSS 1 644 798, 1 644 797, DOS
10 2 357 402, 2 357 324, 2 358 948 beschrieben sind.

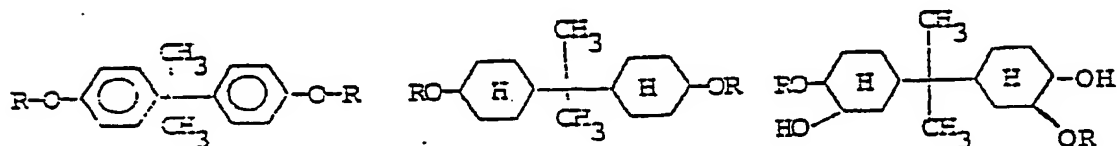
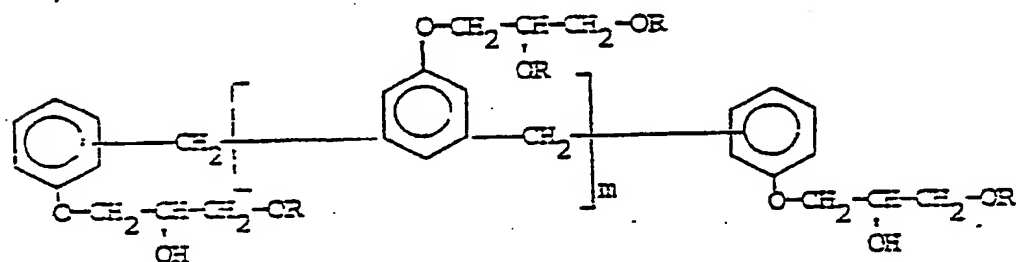
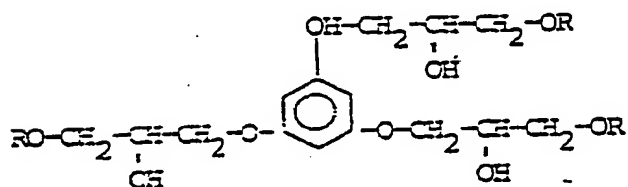
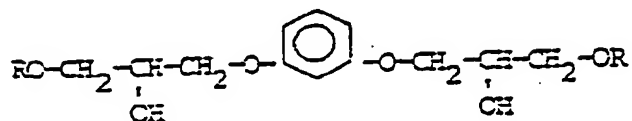
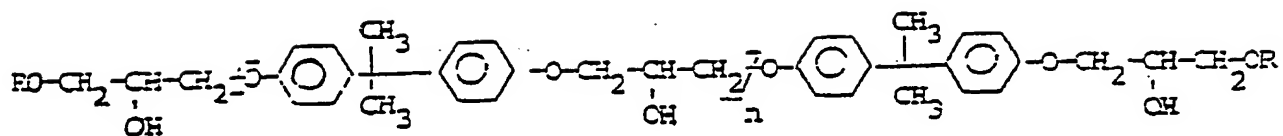
Weitere Beispiele geeigneter Comonomere sind der nach-
stehenden Zusammenstellung zu entnehmen; in den Struktur-
formeln stehen

- R für $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-$ —oder $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$
- 15 R' für H oder $-\text{CH}_2-\text{OR}$
- n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 und
- m für eine ganze Zahl zwischen 0 und 4

Le A 21 022

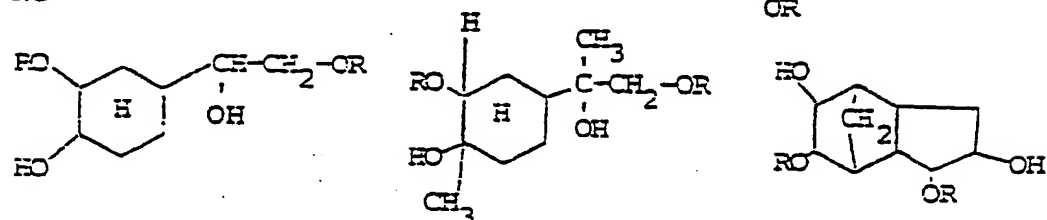
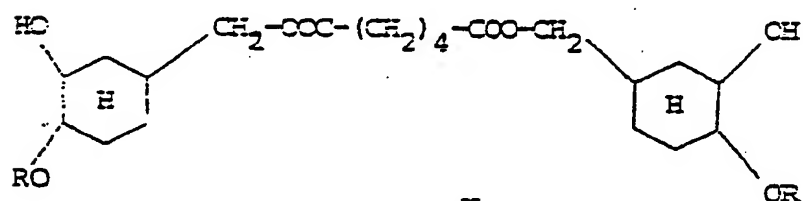
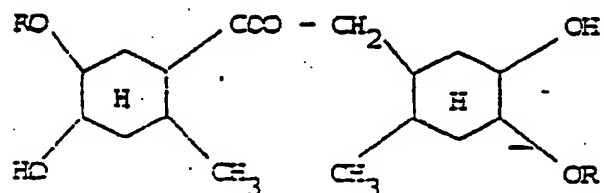
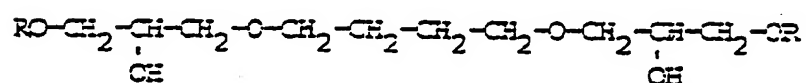
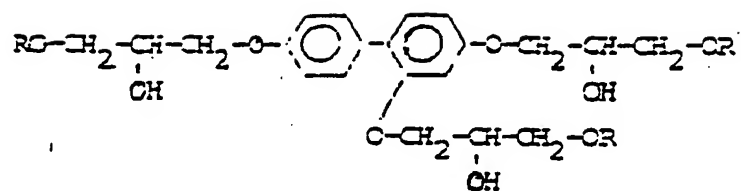


Le A 21 022



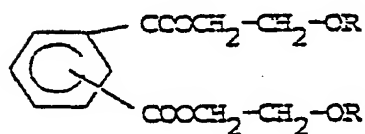
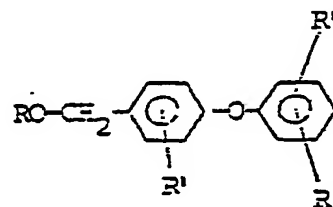
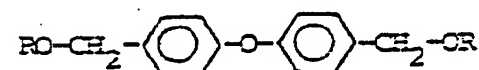
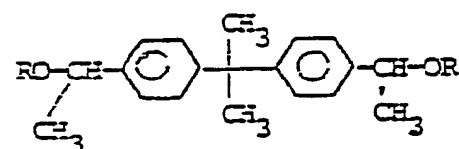
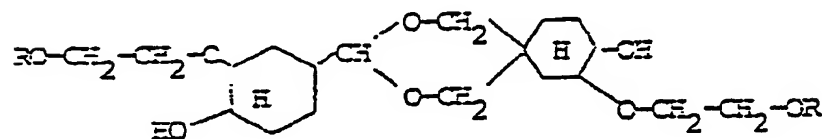
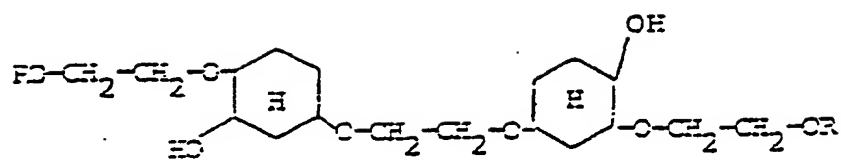
Le A 21 022

SAD ORIGINAL



Le A 21 022

BAD ORIGINAL

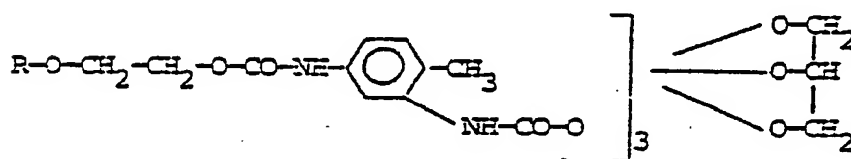
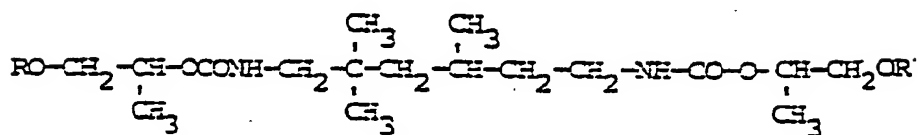
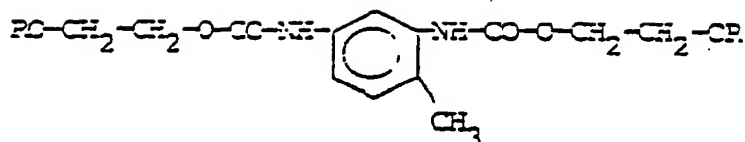


in der ortho-, meta- oder para-Form

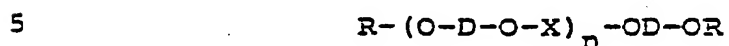
Le A 21 022

BAD ORIGINAL





sowie Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei HO-D-OH ein Polyol und HO-X-OH eine Dicarbonsäure darstellen, die jeweils gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch sein können.

Le A 21 022

BAD ORIGINAL



Je nach Anwendungszweck können den erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Kompositionen aus Monomeren, Photoinitiatoren und -aktivatoren auch noch andere Stoffe zugemischt werden, wie z.B. anorganische und/oder organische Füllstoffe und Pigmente, Stabilisatoren, Farbstoffe, spezielle Lichtschutzmittel, Fluoreszenzmittel, Weichmacher sowie lösliche, quellbare oder unlösliche hochmolekulare Verbindungen.

Insbesondere bei der Verwendung der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Kompositionen auf dem Dentalgebiet, beispielsweise für die Herstellung von Zahnreparaturmaterialien, Zahnersatzteilen und Versiegelungsmassen ist eine niedrigviskose bis pastöse Konsistenz der Mischungen aus photoaktivierten Monomeren und feinteiligen Füllstoffen erwünscht, wobei trotz des Einsatzes von anorganischen und/oder organischen Füllstoffen eine ausreichende Polymerisationstiefe verlangt wird. Die Teilchengröße der Füllstoffe kann z.B. zwischen 10 nm und ca. 50 µm liegen.

Vorzugsweise beträgt die Menge der Füllstoffe 10 bis 85 Gew.-%, insbesondere 40 bis 80 Gew.-%, bezogen auf photopolymerisierbare Monomere. In manchen Fällen, z.B. bei der Verwendung als Versiegelungsmassen, ist ein Füllstoffzusatz nicht unbedingt erforderlich.

Als anorganische Füllstoffe kommen z.B. Metall-Oxide, Silikate, Phosphate, Sulfate, Carbonate und Fluoride in Frage. Im einzelnen seien aufgeführt: Bergkristall, Quarzit, Novakulit, Cristobalit, Quarzglas, hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid, Zirkondioxid, Titandioxid, Bariumsulfat, Calciumfluorid, Barium- oder Calciumsilikate, β-Eukryptit, Spodumen, Borsilikat-

Le A 21 022

gläser, Glaskeramiken, z.B. auf der Basis von μ -Cordierit sowie Lanthan und Zirkon enthaltende Glaskeramiken gemäß DE-OS 2 347 591.

Die anorganischen Füllstoffe werden vorzugsweise in an
5 sich bekannter Weise mit einem Haftvermittler vorbe-
handelt, um den Verbund zur Polymermatrix zu erhöhen.
Hierzu sind besonders Silane wie Trimethoxy-(3-meth-
acrylyloxypropyl)-silan oder Titansäureester geeignet.

Als organische feinteilige Füllstoffe werden z.B. Poly-
10 mere verwendet, welche durch Polymerisation von Vinyl-
monomeren, Pfropfpolymerisation, Polyaddition oder
Polykondensation hergestellt worden sind. Im allge-
meinen werden Vinylpolymerisate eingesetzt, welche
15 durch Masse-, Suspensions-, Emulsions- oder Fällungs-
polymerisation hergestellt wurden. Vorzugsweise ver-
wendet man für Dentalmassen Suspensions-(perl-)poly-
merisate oder durch Mahlung erzeugte Splitterpolymeri-
sate. Der Quellungsgrad der Polymerisate kann durch
20 Einpolymerisieren von polyfunktionellen Monomeren her-
abgesetzt werden.

Als geeignete Polymerisate seien beispielhaft Homo-
bzw. Copolymerisate aus (Meth)acrylsäureestern, wie
Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Isobutylmethacrylat,
Dodecylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Tri-
25 ethylenglykoldimethacrylat, Bisphenoldiglycidyl-di-
methacrylat und 1,12-Dodecandiol-dimethacrylat ge-
nannt. Gut geeignet sind auch Polymerisate, die ge-
mäß DE-OS 28 49 280 erhalten wurden.

Le A 21 022

Die organischen feinteiligen Füllstoffe können auch anorganische mikrofeine Substanzen in feinverteilter Form enthalten. Die Verwendung solcher Hybridfüllstoffe gibt gewisse Vorteile bezüglich der Polierbarkeit und Abriebfestigkeit der daraus hergestellten Dentalwerkstoffe. 5 Hybridfüllstoffe lassen sich als Splitterpolymerisate erhalten, indem Mischungen aus Monomer und mikrofeinen anorganischen Substanzen in Masse polymerisiert und anschließend durch Mahlung zerkleinert werden. In Perlform 10 können derartige Hybridfüllstoffe gemäß DE-OS 28 49 936 hergestellt werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der vorliegenden Erfindung. Wenn nicht anders vermerkt, sind Mengenangaben als Gewichtsteile bzw. 15 Gewichtsprozent zu verstehen.

Als Lichtquelle wurden handelsübliche Dentallampen mit Lichtleiter verwendet, wie sie für die Photopolymerisation von Zahnfüllungen im Munde verwendet werden. Bei den Lampen S und U handelt es sich um Quecksilberdampf- 20 Niederdrucklampen, bei welchen durch Vorschaltung geeigneter Filter nur die Linien bei 365, 405 und 436 nm verwendet werden. Bei den Lampen E, T und F handelt es sich um Halogenlampen mit Emissionsmaxima bei 444 (E) 462 (T) und 472 (F) nm.

Le A 21 022

Beispiel 1

Zu einer 0,2 %igen Lösung von 2,3-Bornandion (Campher-chinon) in einem Gemisch aus 67 Teilen BIS-GMA^{*} und 33 Teilen ^{**}TEGDM fügt man die in Tabelle 2 angegebenen Mengen an Photoaktivator (die Strukturformeln der Aktivatoren sind Tabelle 1 zu entnehmen). In einer Kugelmühle stellt man Pasten aus je 25 Teilen des photoaktivierten Monomergemisches und 75 Teilen silanisierter feinteiliger Glaskeramik auf Basis μ -Cordierit her; die Photopolymerisation erfolgt mittels Lampe E (Blaulicht mit geringem UV-Anteil).

Tabelle 2

Verbin- dung aus Tabelle 1	%, bez. auf Monomer	Aushärtungstiefe in mm, Lampe E	
		nach 20 sec	40 sec Belichtungs- zeit
1	gesättigt	7,0	7,7
18	1,35	7,2	8,5
17	1,45	7,5	8,6
16	1,38	6,9	8,0
11	gesättigt	7,5	8,7
4	1,2	7,1	8,1
5	1,34	6,3	7,5
13	1,2	6,7	8,0
14	1,34	5,8	7,0
12	1,15	7,0	8,4

Le A 21 022

*BIS-GMA = 2,2-Propan-bis[3-(4-phenoxy)-1,2-dihydroxy-
propan-1-methacrylat]

**TEGDM = Triethylenglykol-dimethacrylat

Beispiel 2

- 5 In einer 0,2 %igen Lösung von 2,3-Bornandion im Mono-
mergemisch von Beispiel 1 löst man 0,01 % 2-Chlorthioxan-
thon und die in der Tabelle 3 angegebenen Mengen an
Photoaktivator. Die Herstellung der Pasten erfolgt wie
im Beispiel 1, die Aushärtung unter Verwendung der Lampen
10 S (UV), T und F (Blaulicht).
-

Tabelle 3

Le A 21 022

Verbindung aus Tabelle 1	%, bezogen auf Monomer	Aushärtungstiefen in mm Lampe S nach 20 sec	40 sec	Lampe T 20 sec	40 sec	Lampe F 20 sec	Belich- tungs- zeit
6	1,4	5,2	6,4	6,4	7,8	5,7	
4	1,2	5,1	6,0	6,0	7,8	6,0	
13	1,2	4,5	5,5	6,2	7,6	5,95	
15	1,4	4,6	5,5	6,3	7,4	5,8	
12	1,15	5,4	6,3	6,1	7,4	5,9	
8	1,56	5,0	6,1	6,2	7,1	5,7	
7	1,2	5,1	5,9	6,2	7,1	5,5	
11	gesättigt	4,5	5,4	6,1	7,2	5,6	
5	1,34	4,6	5,8	5,3	6,6	5,1	
14	1,34	3,6	-	5,7	-	4,6	
18	1,35	4,7	5,3	6,1	6,9	-	
21	1,07	2,3	3,3	2,6	4,0	-	
20	1,14	4,0	4,7	5,6	6,8	-	
22	1,15	2,3	3,1	2,1	3,1	-	
19	1,22	4,0	4,6	5,5	6,4	-	
DMAEM*	0,8	4,9	5,9	5,8	6,8	4,8	

* Dimethylaminoethylmethacrylat, zum Vergleich. Man erkennt, daß gleiche Molmengen des hautreizenden DMAEM vielen erfindungsgemäßen Photoaktivatoren unterlegen sind.

0073995

Beispiel 3

Man löst im Monomergemisch von Beispiel 1 0,025 % Phenanthrenchinon und

- a) 1,56 % der Verbindung 8 (0,5 m Mol/100 g) bzw.
- 5 b) 1,5 % Dimethylaminoethylmethacrylat (0,96 m Mol/100 g), Vergleichsversuch.

Die Herstellung der Pasten erfolgt wie in Beispiel 1 unter Verwendung der Lampen S (UV) und T (Blaulicht).

Versuch	Verbindung	Aushärtungstiefe in mm			
		Lampe S 20 sec	Lampe T 40 sec	Lampe T 20 sec	Lampe T 40 sec
a	8	3,2	4,0	3,3	4,7
b	DMAEM	2,7	3,6	4,1	5,4

- 10 Man erkennt, daß wesentlich größere Molmengen des hautreizenden Dimethylaminoethylmethacrylats erforderlich sind, um etwa die gleichen Aushärtungstiefen zu erreichen.

Beispiel 4

- 15 Man löst im Monomergemisch von Beispiel 1 0,2 % 2,3-Bornandion und 1,56 % der Verbindung 8 als Photoaktivator, sowie steigende Mengen des UV-Initiators 1-Phenyl-2-hydroxy-2-methyl-butanon-1. Die Herstellung der Pasten erfolgt analog Beispiel 1.

Le A 21 022

% UV-Initiator bez. auf Monomer	Aushärtungstiefen in mm			
	Lampe S		Lampe T	
	20 sec	40 sec	20 sec	40 sec
Belichtungszeit				
0	2,3	3,1	6,0	7,0
0,25	4,1	4,9	5,3	6,2
0,5	4,7	5,1	5,3	6,6
1,0	4,94	4,7	5,7	6,6
2,0	4,55	5,0	5,6	6,4
4,0	4,4	5,0	5,7	6,6

Beispiel 5

Man löst im Monomergemisch von Beispiel 1 0,025 %
 1-Benzoylamino-4-chloranthrachinon und setzt steigende
 5 Mengen der Verbindung 8 hinzu. Die Herstellung der
 Pasten erfolgt analog Beispiel 1.

% Verbindung 8, bez. auf Monomer	Aushärtung in mm	
	Lampe E 20 sec	40 sec
0	0	0
0,185	1,2	1,7
0,39	1,5	2,3
0,78	1,9	3,0
1,04	2,2	3,2
1,56	2,6	3,4

Le A 21 022

Beispiel 6

In einem mit 0,1 % 2,6-Di-t-butyl-p-kresol stabilisierten Monomergemisch aus 67 Teilen BIS-GMA und 33 Teilen TEGDM werden 0,2 % 2,3-Bornandion (Campher-
5 chinon), 0,01 % 2-Chlorthioxanthon und die in Tabelle 4 angegebenen Mengen an Photoaktivator gelöst.

Zu 100 g des aktivierten Monomergemisches werden
98 g : silanisiertes Siliziumdioxid mit einer BET-
Oberfläche von 50 m²/g (silanisiert mit
10 7,5 % γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan),
140 g Perlpolymerisat mit einer mittleren Teilchen-
größe von 90 μ , hergestellt gemäß DE-OS
28 49 936 durch Polymerisation von 28 %
15 Siliziumdioxid (BET-Oberfläche: 50 m²/g), 50 %
Methylmethacrylat, 18 % Isobutylmethacrylat
und 4 % BIS-GMA,

1,1 mg Paliogenrot und
7,2 mg Irgazingelb

gegeben und die Komponenten unter Kühlen in einem
25 Knetter 30 Minuten lang intensiv gemischt, wobei während
der letzten 10 Min. ein Vakuum von 13 mbar angelegt
wird.

Die Pasten werden mit den Lampen U und T ausgehärtet,
es entsteht dabei ein Material mit zahnfarbenem Aus-
30 sehen.

Le A 21 022

Tabelle 4

Le A 21 022

Verbin- dung	%, bezogen auf Monomer	Aushärttiefen (mm)				Lampe T		Opazität nach ADA 27 60 sec	Diametrale Zugfestigkeit nach ADA 27 (MPa)
		Lampe U	10	30	60 sec	10	30		
DMAEM*	1,5		1,8	2,8	3,4	3,2	4,6	5,2	37,43
6	1,4		2,3	3,0	3,7	3,4	4,7	5,6	40,26
7	1,2		2,2	3,0	3,6	3,3	4,5	5,4	41,40
8	1,55		2,3	3,2	3,8	3,6	4,8	5,5	42,60

* Vergleichsbeispiel

Beispiel 7

Zur Herstellung einer aktivierten Monomerlösung werden in 100 g des durch Umsetzung von 1 Mol 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat erhaltenen Urethandimethacrylates 0,01 g 2-Chlorthioxanthon, 0,2 g 2,3-Bornandion (Campherchinon) und 1,2 g 4-(N,N-Dimethylamino-)benzolsulfonoxethylamid (Verbindung 7) gelöst.

Weiterhin werden zur Herstellung eines Splitterpolymerisates eine Mischung aus 120 g des oben beschriebenen Urethandimethacrylates, 20 g Triethylenglykoldimethacrylat und 200 g silanisiertes Siliziumdioxid (BET-Oberfläche $50 \text{ m}^2/\text{g}$, silanisiert mit 10 % γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan) durch Zugabe von 0,5 g Benzoylperoxid bei 100°C in Masse polymerisiert, und die erhaltene auspolymerisierte Masse in einer Kugelmühle auf eine mittlere Teilchengröße von $40 \mu\text{m}$ aufgemahlen.

Aus 91 g aktivierter Monomerlösung, 145 g Splitterpolymerisat, 82 g Siliziumdioxid (BET-Oberfläche $50 \text{ m}^2/\text{g}$, silanisiert mit 10 % γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan), 0,7 mg Paliogenrot und 4,3 g Irgazingelb wird nach der in Beispiel 6 angegebenen Arbeitsweise eine Paste hergestellt.

Die Paste wird mit den Lampen U und T ausgehärtet, es entsteht dabei ein Material mit zahnfarbenem Aussehen.

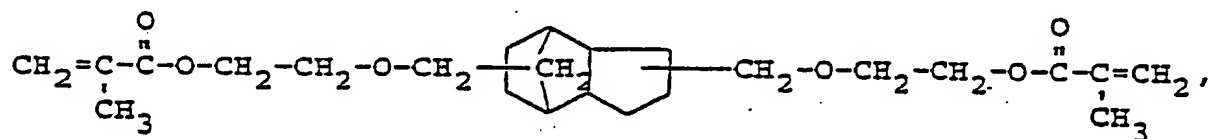
Le A 21 022

Aushärttiefen [$\bar{\text{mm}}$]

Lampe U		Lampe T		Opazität nach	diametrale Zug- festigkeit nach
20	60 sec	20	60 sec	ADA 27	ADA 27 [$\bar{\text{MPa}}$]
2,5	3,8	4,5	5,5	0,39	39,80

Beispiel 8

Zur Herstellung einer aktivierten Monomerlösung werden in
200 g Bis-8-methacryloxy-ethyloxymethyl-tricyclo-
[5.2.0.1.^{2.6}]-decan



hergestellt gemäß DE-OS 29 31 925) 0,02 g Chlorthioxanton,
0,4 g 2,3-Bornandion (Campherchinon) und 2,4 g 4-(N,N-Di-
methyldamino-)benzolsulfonoxethylamid (Verbindung 7) ge-
löst.

Paste A

Aus 97 g aktivierter Monomerlösung, 150 g Siliziumdioxid
(BET-Oberfläche. 50 m²/g, silanisiert mit 10 % γ -Meth-
acryloxypropyltrimethoxysilan), 0,5 mg Paliogenrot und
3,2 mg Irgazingelb wird nach der in Beispiel 6 angege-
benen Arbeitsweise eine Paste hergestellt.

Le A 21 022

Paste B

In entsprechender Weise wird aus 80 g aktiviertem Monomer und 120 g Perlpolymerisat mit einer mittleren Teilchengröße von 40 μ , hergestellt aus 60 % Methylmethacrylat, 30 % Isobutylmethacrylat und 10 % Bis-8-methacryloxyethoxymethyl-tricyclo-[5.2.0.1.^{2.6}]-decan, 0,65 mg Paliogenrot und 4,1 mg Irgazingelb, eine Paste hergestellt.

Die Pasten A und B werden mit den Lampen U und T ausgehärtet, es entsteht ein Material mit zahnfarbenem Aussehen.

Aushärttiefen [$\bar{\text{mm}}$]

Lampe U		Lampe T		Opazität nach ADA 27	diametrale Zug- festigkeit nach ADA 27 [MPa]
20	60 sec	20	60 sec		
Paste A	4,0 4,8	6,5 7,4		0,35	43,25
Paste B	3,9 4,5	5,6 7,1		0,43	35,12

Le A 21 022

Patentansprüche

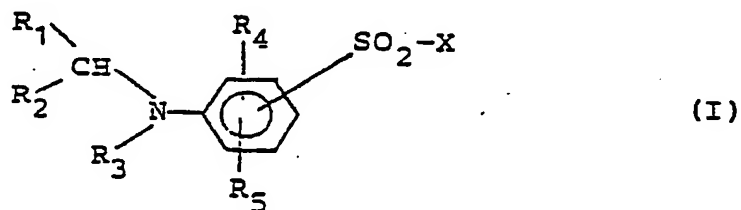
1. Photopolymerisierbare Massen, enthaltend

a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes,
photopolymerisierbares Monomer,

5 b) mindestens einen Photoinitiator aus der Gruppe
der organischen Mono- und Dicarbonylverbindungen und

10 c) mindestens ein aromatisches Amin, das in
α-Stellung zum Stickstoff eine CH-Gruppe
aufweist, als Photoaktivator,

dadurch gekennzeichnet, daß die Photoaktivatoren
Alkylaminoarylsulfonylverbindungen der allgemeinen
Formel (I) sind



15 in welcher

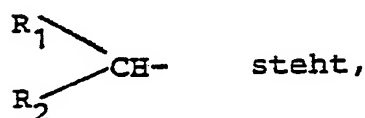
20 R₁ und R₂ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxy-, Amino-, Epoxy-, Urethan-, Harnstoff-, Ester- oder Ethergruppen substi-

Le A 21 022

tuierte Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylgruppe mit 1 bis 11 C-Atomen bedeuten oder

5 R_1 und R_2 zusammen einen 3- bis 6-gliedrigen Ring bilden, welcher gegebenenfalls Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatome enthält,

10 R_3 die Bedeutung von R_1 hat oder für eine Gruppe



15 R_4 und R_5 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine gegebenenfalls durch Halogen substituierte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder Halogen darstellen oder

orthoständiges R_4 und R_5 zusammen mit dem aromatischen Kern einen 4- bis 8-gliedrigen Ring bilden und

20 X eine gegebenenfalls durch eine Hydroxyl-, Amino-, Urethan-, Harnstoff- oder Estergruppe substituierte Alkyl- oder Alkenyl-

Le A 21 022

gruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Gruppe



wobei R_6 und R_7 die für R_1 und R_2 angegebenen Bedeutungen annehmen können.

2. Photopolymerisierbare Dentalmassen, enthaltend

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes, photopolymerisierbares Monomer,
- b) mindestens einen Photoinitiator aus der Gruppe der organischen Mono- und Dicarbonylverbindungen,
- c) mindestens ein aromatisches Amin, das in α -Stellung zum Stickstoff eine CH-Gruppe aufweist, als Photoaktivator und
- d) mindestens einen feinteiligen anorganischen und/oder organischen Füllstoff,

dadurch gekennzeichnet, daß Komponente c) Verbindungen der allgemeinen Formel (I) aus Anspruch 1 sind.

3. Massen nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Photoaktivatoren der allgemeinen Formel (I) enthalten, in welcher R_1 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht.

Le A 21 022

4. Massen nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie Photoaktivatoren der allgemeinen Formel (I) enthalten, in welcher R_2 für Wasserstoff steht.
5. Massen nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Photoaktivatoren der allgemeinen Formel (I) enthalten, in welcher R_3 für eine Methylgruppe steht.
- 10 6. Massen nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Photoaktivatoren der allgemeinen Formel (I) enthalten, in welcher R_4 und R_5 für Wasserstoff stehen.
- 15 7. Massen nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie Photoaktivatoren der allgemeinen Formel (I) enthalten, die im Rest X mindestens eine Hydroxy-, Epoxy- oder ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisen.
8. Massen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß X für einen Rest

$$\begin{array}{c} \diagup R_6 \\ -N \\ \diagdown R_7 \end{array}$$

 steht, der mindestens eine Allyl-, Acryl-

$$\begin{array}{c} R_6 \\ \diagup \\ -N \\ \diagdown \\ R_7 \end{array}$$

 amid-, Methacrylamid-, Acrylat- oder Methacrylat-

$$\begin{array}{c} R_6 \\ \diagup \\ -N \\ \diagdown \\ R_7 \end{array}$$

 gruppe enthält.
9. Verwendung der Massen nach Anspruch 1 bis 8 für zahnärztliche Zwecke.

10. Verfahren zur Herstellung von Zahnersatzteilen, Zahnfüllungen oder Überzügen auf Zähnen, dadurch gekennzeichnet, daß man Massen nach Anspruch 1 bis 8 unter Lichteinwirkung polymerisiert.

Le A 21 022



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0073995

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 7677

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
A	--- US-A-3 756 827 (C. TEH-LIN CHANG)		C 08 F 2/50 G 03 C 1/68 A 61 K 6/08
D, A	--- GB-A-1 547 919 (WARD BLENKINSOP & CO.)		
D, A	--- US-A-4 089 763 (E.C. DART et al.) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 08 F G 03 C 1 A 61 K 6
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 01-12-1982	Prüfer CAUWENBERG C.L.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.